



TITLE:

活性窒素

AUTHOR(S):

Kneser, H.O.; 市川, 禎治 [抄譯]; 城野, 和三郎 [抄譯]

CITATION:

Kneser, H.O. ...[et al]. 活性窒素. 物理化學の進歩 1930, 4(3): 183-213

ISSUE DATE:

1930-12-15

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45900>

RIGHT:

活性窒素

H. O. Kneser*

市川 禎治 | 抄譯
城野 和 三 郎 |

I. 定義及歴史

氣體窒素に電気放電を作用させると適當な状態の下に於ては後發光し得る様になる。即ち直接放電を作用させることを止めて後も尙相當長く發光し得るのである。硝子管を通して流れてゐる氣體ならば放電の場所から約一米も管が光り、又靜止せる氣體ならば放電を中止して後或場合には十五分間も後發光が認められる。斯様に或る異なる性質を持つてゐて、後發光し得る様な状態にある窒素を活性窒素といふ。併しながら後に述べる如く發光するもののみが活性状態であるとは言はれない。窒素の後發光は特有の黄色を有し、そのスペクトルの構成も充分よく知られてゐる故に、他の氣體殊に窒素酸素混合物の後發光とは明かに區別することが出来る。

活性窒素は 1900 年に始めて Warburg 及び P. Lewis によつて系統的研究の對稱となり、その後 R. J. Strutt はこれに關して多くの研究を發表した。その後種種新しい研究方法を用ひて多くの研究が行はれたが活性窒素の本性に就ては今日も尙未だ斷定的のことが言はれないのであつて、それ故にこゝでは單に種々の實驗的事實を批判的に述べるに止める。

II. 生成

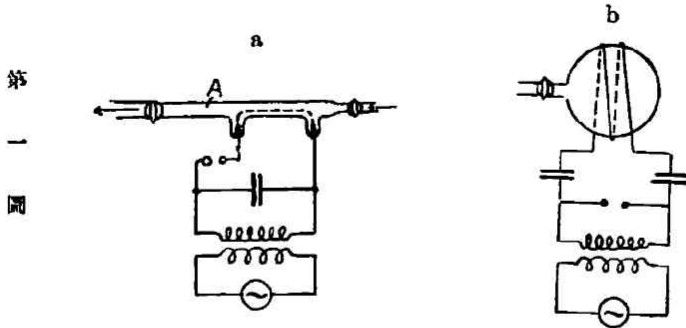
活性窒素は窒素氣體中に於ける集注放電によつて、主として低壓の場合に得られる。普通用ひられる装置は第一圖 a によつて示されるものであつて、或場合には第一圖 b によつて示される無極環狀電流も用ひられる。

* H. O. Kneser ; *Ergeb. d. exakt Naturwiss.* 8, 229 (1926)

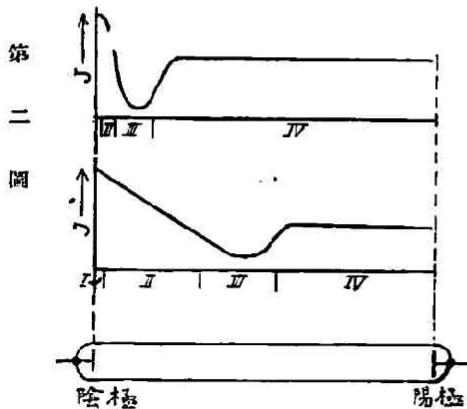
(184)

活性窒素 (市川禎治, 城野和三郎抄譯)

経験によれば直径十乃至二十釐の器が最も好都合の様である。壓力は二耗(水銀柱)



の場合に活性窒素の生成率が最もよい。併しこれは更に放電の方法及び強さに非常に關係する。後發光を起させる放電のスペクトルもこれによつて變つてくる筈であるが、只窒素原子の第二及び第四の帶狀スペクトル群⁶⁷⁾及び赤外部及び赤の部分に於ける原子の二三の孤光線¹⁴⁾の現はれることが後發光の出現の一つの必要な豫備條件である様に思はれる。Fowler 及び Strutt⁶⁷⁾は原子スペクトルのみを發生する放電は後發光を起さないと言つてゐる。併し乍らこれは何等かの副作用に歸すべきものであらう。



放電管の各場所に於ける後發光の強度。

壓力 4.5mm 及び 1.4 mm Hg

- I Crookescher Dunkelraum
- II negative Glühlicht
- III Faradayscher Dunkelraum
- IV Positive Säule

Sturt⁶⁶⁾ は後発光の強度(J)が放電管の場所によつて如何に變るかを觀察した。その結果は第二圖に示す如くである。同様の方法によつて又 J が電場の強さには無關係であるが電流密度の増すと共に大きくなることを證明した。所が陽光柱の部分に於ては活性化のみならず非活性化も亦起る故に Strutt のこの結果は決定的のものではない。Strutt は又後発光する氣體を更に第二の極めて弱い放電の間を通して流すことにより後発光が減少することを見た。一方又 Wrede⁸⁵⁾ によつて活性窒素を作る放電の上に弱い第二の放電を重ねて置けば出来る窒素原子の濃度はその爲に非常に減少することが示された。

III 化 學 的 性 質

1. 他の物質との反應

活性窒素は通常状態のものに比して非常に大なる反應能力を持つてゐる。ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、カドミウム、水銀、アルミニウム、タリウム、錫、鉛及び鐵の如き金屬と反應して窒化物を作ることは化學的及びスペクトルの的に證明されてゐる。^{64 17 18 78)} これらの場合反應は凡て金屬蒸氣との間に起るのであるが^{65 52)} 只例外として水銀及びカルシウムは液體或は固體の儘反應して窒化物を作る。

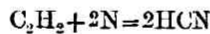
硼素、砒素及び硫黃 (S_2N_4 を作る) も亦活性窒素と窒化物を作る。⁶⁴⁾ 然るに磷は黃磷から赤磷に變るのみであり⁶⁰⁾ ハロゲンとは反應しない。酸素若くはオゾンの存在に於ては活性窒素は酸化物を作るが、水素とはアムモニアを作らない。^{61 69 80)} (アムモニアの生成には水素の游離原子の存在が必要であるらしい, Caress und Rideal, Proc. Roy. Soc. 115A, 684 (1928))。水、炭酸瓦斯、一酸化炭素とは反應せず、アムモニアははげしく分解される。^{68 80)} 沃化水素及び臭化水素は共に分解されるに拘らず、鹽化水素は分解しない。^{61 80)} 反對にハロゲンと水素との混合物に活性窒素が作用すれば鹽化水素は合成されるが沃化水素並びに臭化水素は出来ない。酸化窒素は特有の綠色のスペクトルを有する光を出して N_2O_3 を作る。CS₂ 及び CS

(186)

活性窒素 (市川禎治, 城野和二郎抄譯)

は青色の硫化物 (NS)_x を生成する。H₂S 及び S₂Cl₂ は硫黄と同様に N₄S₄ を作る。⁶⁰ ⁶⁴ SnCl₄, TiCl₄ は固態の金属窒化物を與へるがこれは詳細に研究されてゐない。⁶⁴

Azetylen, Benzol, Penthan, Heptan, Methylbromid, Äthylchlorid, Äthyljodid, Chloroform, Bromoform, Äthylendichlorid, Äthylidendichlorid, äthyläther 等の有機物は活性窒素と反應して何れも HCN を發生する。⁶⁴ ⁶⁵ 然るに Methan とは HCN を發生しない。⁸⁰ HCN 發生の反應に對して Strutt ⁶⁵ は次の如き反應の經過を與へた。



ベンゼンの場合にはこれに對應する反應の他に Cyanbenzol (C₆H₅CN) も出来るらしい。グリセリンは活性窒素と反應せず。Indigo は濃硫酸の溶液中に於て脱色される。⁶⁵

上に述べた諸反應は多くの場合發光を伴ひ、これは廣い範圍に亘つて可成りよく研究されてゐる。¹⁷ ¹⁸ ⁶⁰ ⁶⁸ 多くの主として化學的に複雑な構造を有する固體は活性窒素によつて著しき反應を起すことなくして興奮され、發光する。

この現象に關しては活性窒素の方よりも興奮された物質の方に就て見る方が面白い。これに就いて Tiede 及び Schleele ⁷³ は次の様に述べてゐる。即ち (1) 最も強く發光する物質は殆ど例外なくその格子結合に窒素或は原子番號の小なる元素を持つてゐる。(2) 他の場合一般に非常に強く發光し得るとせられてゐる物質、例へば週期率に於ける第二屬の硫化物或は酸化物の如きは活性窒素の場合は比較的弱く興奮されるか或は全く興奮されない。

2. 接觸現象

或種の物質は活性窒素と反應することなくしてその後發光を消す。斯かる作用は接觸作用と見るべきものである。金属の酸化物特に酸化銅はその典型的のものであつて、その附近に於ては窒素の後發光は全く消失する。然るにこの場合酸化銅の興

奮も重量の變化も認められない。⁶⁰⁾銅、鐵、亞鉛、銀、白金、タングステン、モリブデン (作用の大なるものからの順) も亦同様に作用する^{83 80)}が、この中の或ものは一定の温度の範囲に於てのみ作用を有する。Willey⁸¹⁾は金屬の表面に出来る窒化物が實際の接觸作用をするのであつて、これがその温度に於て安定な爲であるとした。Tiede 及び Tanneberger⁷⁴⁾によれば水銀蒸氣は後發光を消す作用がないらしい。

上に述べた現象とは反對に或氣體の少量を加へると後發光を出し得るやうになる。純粋な窒素は後發光せず、これに或状態の下に於て H_2S , H_2O , CO_2 , CO , C_2H_2 , C_2H_4 , O_2 , Cl_2 , H_2 (作用の大なるものから順) の如き接觸的に働らく氣體を少量加へることによつて始めて發光する。^{5 65)}これらの物質が全く異なる化學構造を有するに拘はらず、同様の作用を有することから見れば、これらの現象は凡て全然接觸作用に關するものであらう。併し乍ら又或場合には勿論化學變化の起り得ることは明かである。

3. 表面層の生成

活性窒素で被はれた物體の表面に或變化が起るに就て二三實驗がある。白金は白金泥で被はれ、光澤ある銅及び亞鉛の表面は曇つてくる。^{69 81)}これは多分窒化物が出来る爲であらう。水銀の場合には後發光に對する作用の變化から間接に表面層の生成が決定される。水銀の表面は靜止状態に於ては後發光を犯さないが、振蕩によつて動かされるならば瞬時にこれを消滅せしめる。然るに表面を硫酸で被へばこの現象が認められない。⁶²⁾Kenty 及び Turner²⁸⁾はタングステンを活性窒素の中で熱すればその温度が降下することを認め、これを表面に熱を取る層の出来る爲であるとした。表面層の厚さは別の測定によれば略一原子の直徑位である。

IV. 活性窒素中に於ける窒素原子の證明 及びその濃度測定

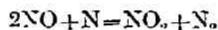
漸く最近に至つて後發光する窒素の中に原子狀窒素の存在することが證明され

(188)

活性窒素 (市川敏治, 城野和三郎抄譯)

た。これは二つの方法によつてなされた。(1) Bay 及び Steiner²⁾ は活性窒素に弱い無極放電を作用さすことによつて窒素原子に屬する孤光及び火花線スペクトルを出すことが出来た。これは普通の窒素には現はれないか又は現はれても極めて弱い。(2) Wrede⁸⁾ は第三圖の裝置によつて非常に狭い間隙(Sp)を有する器壁の兩側に於ける壓力の相違を示した。活性窒素は E の側にのみ存在し、この壓力の用途は一部分解離せる氣體の彌散によつてのみ起るものであつて、間隙の所には適當な觸媒を置いてある。Wrede の方法は直接原子の濃度を測定するに適當な様であるが窒素の場合は解離度が小さく、あまり正確でないこの方法によつては測定し得なかつた。

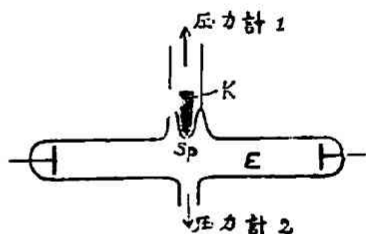
活性窒素の濃度を測定する化學的方法が Strutt⁶⁾ によつて與へられた。Strutt は既知量の活性化された窒素を酸化窒素(NO)と混じ、過剰の NO を除いた後出來た N_2O_3 の量を測つた。反應は窒素原子から出發して次の様に二段に進行するといふ假定の下に Strutt は原子の濃度として 2.5 重量パーセントを與へた。



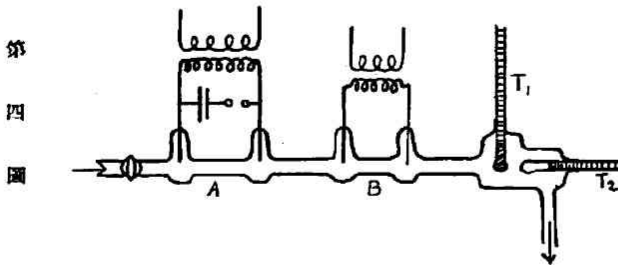
この場合反應は他の經過をとる可能性があり、又活性窒素の一部分は絶えず確かに接觸的に、即ち反應生成物を作ることなしに活性を失ふ故に、この反應は完全とは言はれない。

Wiley⁸²⁾ は活性を失ふ際に於ける熱の發生を濃度の測定に應用した。(第四圖) 寒暖計 T_1 は酸化銅線の網で被はれ、寒暖計 T_2 は被はれてゐない。窒素の活性化は A に於て行はれる。實驗によれば T_1 は接觸的非活性化の結果 T_2 よりも高温を示す。この温度の相違は活性化の強さの測度ではあるが、熱の發生は原子の再結

第三圖



原子濃度測定装置(Wrede)



活性窒素の濃度測定及び發光せざる活性状態の證明の裝置 (Willey)

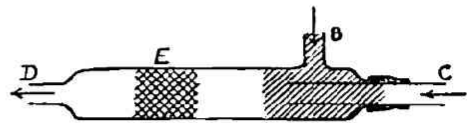
合によつこのみ起るかどうが確かでない故に、この方法によつては原子の濃度に関して決定的のことが言へない。

V. 發光せざる活性状態

黄色の後發光は明かに窒素の普通でない状態で存在することを示すものであるが反對に化學的に活性な状態が必ずしも後發光を伴ふものではない。實際活性窒素に特有な種々の現象が後發光の能力を失つて後も尙認められる。例へば發光せる窒素の流れてゐる管を或場所で強く熱すればその場所に於ては後發光は一旦消滅するが更に速くの熱せられない部分で再び現はれる (Strutt⁶⁰⁾)。又 Cario 及び Kaplan^{7, 26)} は充分強く熱すればその場所にナトリウムの D 線が現はれることを認め、これは硝子から出たナトリウム蒸氣が發光しない窒素によつて興奮されるのによることを證明してゐる。

活性化放電を弱くすれば出来る活性窒素は發光しないが、豫め斯くの如く處理し

第 五 圖
發光せざる活性状態證明の裝置
(Strutt)



た窒素は非常に弱い補助放電によつて普通のもので違ふスペクトルを現はす (Bay 及び Steiner³⁾)。同様に燐の蒸氣も活性化された發光しない窒素によつて興奮され

(190)

活性窒素 (市川頼治, 城野和三郎抄譯)

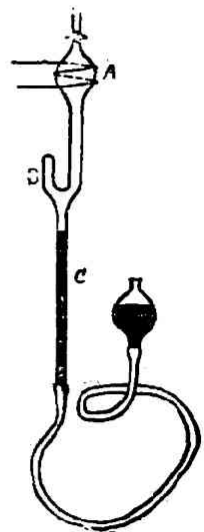
て發光する。Strutt⁶¹⁾ は次の様な實驗を行つた。第五圖に示された廣い硝子管に於て B から後發光してゐる窒素を, C から燐の蒸氣をもつた活性化されない窒素を入れ, この混合氣體を D の方へポンプで引けば, 燐の蒸氣は C の出口で光らずして, 却つて窒素の後發光の完全に消失した點に於て始めて光を發する。Willey³²⁾ は又次の様な實驗をした。即ち第四圖の裝置により, A に於て活性化された窒素氣體の流れる途中 B に於てこれに弱い放電を作用させると窒素の後發光は消失する。斯くしたものに就て, NO 及び寒暖計の方法を用ひて活性窒素の濃度を測定した所が, 濃度は後發光の強さに無關係であつた (これは第三章 Wrede の得た結果と或意味で矛盾する)。これらの實驗から少くとも後發光の能力と同時に, 化學的熱的作用及び他物質を發光さす能力が失はれるものでない事は確である。Ray 及び Steiner⁸⁾ は活性窒素が發光しない形でエネルギーの豊富な多くの分子を含んでゐるとした。

VI. 電場, 壓力及び温度の影響

活性窒素を 3000 Volt/cm までの電場が作られてゐる所の電極の間を通して流しても後發光の消滅も發光せる氣體の屈曲もその他如何なる變化も認められない。^{61) 63)} それ故に活性窒素中にイオンが含まれてゐない。^{9) 29)} 磁場の影響も亦同様に見出されなかつた。²⁸⁾

壓力の變化によつて後發光は如何なる影響を受けるか, これを研究する爲に Strutt⁶³⁾ は第六圖の如き裝置を用ひた。A に於て無極放電によつて活性化された窒素は速かに B の方へ擴散する。硫酸で表面を被はれた水銀柱 C を上げるることによつて B の部分が閉される。この方法によつて B の部分を更に壓縮すれば後發光はこの部分に於てより強く輝き, 且より早く減少する。後發光が僅かに残つてゐる時尙壓縮すれば再び輝き

第六圖



後發光と壓力の關係を示す裝置 (Strutt)

を強くすることが出来る。然る後更に最初の壓力迄膨脹せしむれば B に於ける後發光は、この間に著しい壓力の變化が起らなかった所の A に於けるよりも遙かに弱い。この結果からすれば後發光の減少速度は壓力に關係し、非活性化は明かに一分子的でない (第八章参照)

後發光の續いてゐる間に突然壓力の減少することは Wrede⁸⁶⁾ によつて認められ、彼はこれを原子の再結合の結果とした。これに反して定常状態即ち閉塞器中で活性窒素の生成と消失の續いてゐる際には何等壓力の變化が起らないことから、活性窒素はこの温度に於て凝固される成分を含んでゐないことが結論される。⁶¹⁾

後發光の現はれてゐる容器の一部分を強く冷却すれば氣體は冷却された部分の境界に於て一層強く發光する。而して冷却された部分に於ては後發光は殆ど直ちに消滅するこの事實は冷却された部分の密度増加の結果後發光の輝きを増し、且その減少を促進するとすればよく了解される。容器全體を液體空氣の温度にすれば放電を中止した後に後發光は室温に於けるよりも明るく輝き始め電光の如く消失する。この場合は密度の變化が起らない故に上と同様の方法でこの結果を説明し難い。

100°C に於ては後發光はその最初の強度が小さいに拘らず室温に於けるよりも速かに消滅する。従つて放射された全エネルギーが小さいといふことは Strutt⁶²⁾ によつて認められた。

VII. 氣體内部及び壁の非活性化、壁の性質の影響

Strutt⁶²⁾ に従つて次の如き二つの異なる非活性化を假定すれば、後發光の温度に關することが可成りよく説明される。

(1) は氣體の内部に於ける非活性化であつてこの經過は後發光を伴ひ又壓力の増加及び温度の降下によつて促進される。

(2) は容器壁に於ける非活性化で後發光を伴はない。これは壁の性質に大いに關係し、温度の上昇と共に増加する。

それ故に高温に於ては (2) が多く、低温に於ては (1) が優勢である。

(102)

活性窒素 (市川麟治、城野和三郎抄譯)

發光を伴ふ非活性化は氣體内部で主として起るといふ事は、後發光の強さが層の厚さに關する事、又は發光氣體が不活性窒素の氣流と共に遠くに運ばれる事によつて明かである。³⁵⁾

壁に於ける非活性化の直接の證明として Herzberg¹⁴⁾ の面白い研究がある。Herzberg は水晶の容器を用ひ無極放電によつて活性化を行つた。豫め充分に熱し乍ら眞空にすることによつて完全に後發光を現はれない様にする事が出来る。これに極少量の水素を加へると後發光は再びもとの強さで現はれる。その後何回も眞空にして新しく純粹な窒素氣體を充たしても尙後發光が現はれる。然るに再び熱しながら眞空にすることにより後發光なくなる。この事から見れば非常に純粹な、氣體を吸着してゐない水晶の表面は、氣體を吸着せるものに比して短時間に全部の活性化された氣體を非活性化するに非常に都合のよい状態にあつて、斯かる容器に於ては氣體内部の非活性化従つて後發光が殆ど認められなくなる。一般に如何なる因子が壁の非活性化に關係するか、而してこれが凡ての状態の下に於て溫度の上昇と共に増し溫度降下と共に減少して、後發光と溫度との關係を説明することが出来るか。にこれに對しては今日の立場からは何とも言ふことが出来ない。

後發光のスペクトルは少量の不純物に無關係である⁵⁾ 故に、これを上述の事柄と合せ考へれば、觸媒の作用は (第三章²⁾ 参照) 一般に壁の非活性化を増したり減じたりすることに歸せられる様である。後發光を増す僅かの不純物の作用は疑もなく壁の性質を變へてその非活性化を妨げて始めて發光し得る様にするのである。それ故に或一定量の氣體添加が後發光の出現を可能ならしめる。従つて必要な不純物の割合は低壓に於ては高壓に於けるよりも大きい筈である。これは實際酸素の時に種々な測定によつて證明されてゐる。^{7 4 5 14)} 全壓約 4 mm の際には最も都合のよい發光の分壓は 0.1 mm⁵⁾ であるが非常に低重の場合は空氣の儘で黄色の後發光を出し得る様になる。^{13 14 47 40 22)}

多量の物質が後發光を無くすることは多分化學的作用によつて説明すべきもので

あらう。

VIII. 發光後の減少

1. 減小函數

後發光を伴ふ非活性化は單に或種の活性粒子と普通の分子との間に起り第一次反應には α 個の活性粒子と β 個の分子とが與かると假定する。且單位容積中にある前者の數 (n) は後者の數 (N) に比して非常に小さいとする。然る時は dt 時間に於ける第一次反應の數は $n^\alpha N^\beta dt$ に比例し、これは同時に活性粒子の失はれる數に比例する。即ち

$$\begin{aligned} -dn &= \alpha n^\alpha N^\beta dt \\ n &= [(\alpha - 1)(AN^\beta t + C)]^{\frac{1}{1-\alpha}} \end{aligned} \quad (1)$$

更に非活性化と光の放射が必ず相伴つて起るものとすれば、放射された後發光の強度は活性粒子の時間的減少に比例する。

$$J = B \cdot \left(-\frac{dn}{dt} \right) = \alpha B n^\alpha N^\beta \quad (2)$$

(1) (2) から n を消去すれば

$$J = \alpha B N^\beta [(\alpha - 1)(AN^\beta t + C)]^{\frac{\alpha}{1-\alpha}} \quad (3)$$

ここに C は最初の條件を含む所の積分恒數である。これから

$$\alpha = 1 \text{ に對しては } J = \alpha B N^\beta \cdot e^{-AN^\beta t - C} ; \log J \propto t$$

$$\alpha = 2 \text{ に對しては } J = \alpha B N^\beta (AN^\beta t + C)^{-2} ; \frac{1}{J} \propto t$$

$$\alpha = 3 \text{ に對しては } J = \frac{1}{\sqrt{8}} \alpha B N^\beta (AN^\beta t + C)^{-\frac{3}{2}} ; \frac{1}{J^{\frac{2}{3}}} \propto t$$

第七章に示された如く、實際には上述の條件は必ずしも完全に充たされるものではない。壁の非活性化が起るならば、光の放射を伴はない非活性化が存在することになり、従つて最早上の式の一つに従つて後發光の減少を期待することが出來な

(194)

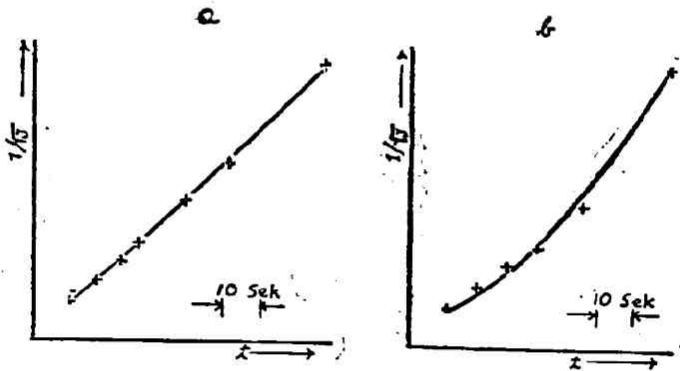
活性窒素 (市川稔治, 城野和三郎抄譯)

い。これに反して $\log J$ 或は $\frac{1}{\sqrt{J}}$ 等が時間に比例することが見出されるならば壁の非活性化が無視されて $\alpha=1$ 或は $\alpha=2$ 等と置かれる證據である。

2. 後發光減少の測定

後發光の減少に就ては既に多くの測定がある。v. Angerer,¹⁾ Rudy,⁵⁵ Kneser³³⁾ は静止せる氣體に就て Klinkmann³⁸⁾ 及び Willey⁷⁵⁾ は流動せる氣體に於て夫々種々の方法を用ひて測定を行つた。凡てこれらの實驗は後發光に都合のよい條件の下に於ては大體 $\frac{1}{\sqrt{J}}$ と時間との關係が直線的であることを示してゐる。即ち $\alpha=2$ である (第七圖 a)。これに反して弱い且生命の短かい後發光の場合、即ち壁の非活性

第七圖



壁の非活性化なき場合の後發光減少曲線。壓力 0.1mm (Kneser)

化が著しい場合には $\frac{1}{\sqrt{J}}$ は最早時間に比例しない (第七圖 b)。これは上述の見解とよく一致する。

Bonhoeffer 及び Kaminsky⁵⁾ は活性窒素の流れてゐる管の二つの異なる場所 I 及び II の間に不活性窒素を導入することによつて II に於ける活性粒子の濃度を減

じ、斯くして後発光の強度が濃度によつて如何に変化するかを觀察した。管全體として壓力、從つて N は一定である。然るに n 即ち單位容積中の活性粒子の数は流れの速さに反比例する。單位時間に管の斷面を通過する氣體の量は I に於ては S_1 , II に於ては (S_1+S_2) である。 k_1 及び k_2 を夫々恒數とすれば

$$n_1 = \frac{k_1}{S_1}, \quad n_2 = \frac{k_2}{S_1+S_2}$$

$$\text{即ち} \quad \frac{k_2 n_1}{k_1 n_2} = \frac{S_1+S_2}{S_1}$$

こゝに n_1 及び n_2 は夫々 I 及び II に於ける單位容積中の活性粒子の數であつて S_1, S_2 の測定によつてこれが與へられる。

(2) 式の助によつて

$$\frac{J_1}{J_2} = \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^a$$

測定の結果 J_1/J_2 と $\left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2$ は直線的關係にあるを示す。これは再び $a=2$ を意

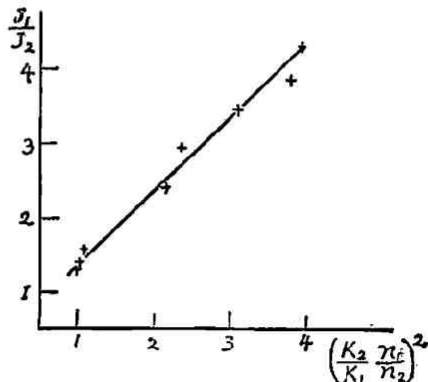
味する。これらの事實から我々は絶えず二つの活性粒子が第一次の放射反應に與かると結論する。

N 即ち壓力に關して $\frac{1}{\sqrt{J}}$ を t の函數として表はした直線の傾斜 (M) から (4) 式によつて β が與へられる。

$$M = \frac{d}{dt} \frac{1}{\sqrt{J}} = \sqrt{\frac{A}{B}} N^{\frac{\beta}{2}}$$

Kneffer は 0.05mm. 乃至 0.8mm. の範圍に於て傾斜角は略壓力の平方

第 八 圖



濃度と後發光の強度との關係
(Bonhoeffer 及び Kaminsky)

(196)

活性窒素 (市川禎治, 城野和三郎抄譯)

根に比例することを見出した。

$$M = \text{konst.} \times N^{\frac{1}{2}} \quad \text{即ち} \quad \beta = 1$$

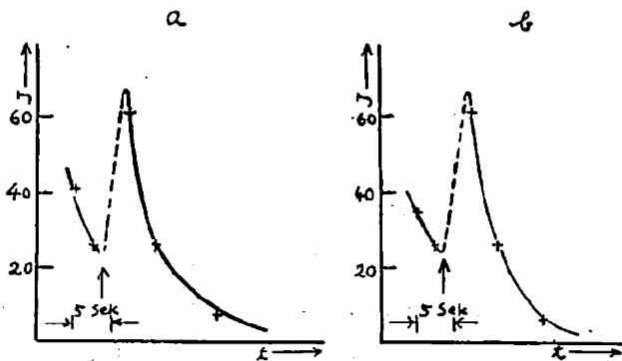
Wiley はより高い圧力の場合に於ても、壁の非活性化が避け得られる様な條件の下に於ては同様の結果を得た。

3. 三次衝突の研究

前章の結果から見れば後発光放射の第一次反應には二つの活性粒子と恐らく一つの中性粒子とが與かり、従つてこれを三次衝突と言はなければならないといふ事は殆ど疑ふ餘地がない。この見解は次の實驗によつて確證される。三次衝突のプロパピリチーは中性の窒素粒子の數に比例する故に、後発光の強さは不活性氣體の導入によつて増さなければならない。又壓力を高めることによつて第二種の衝突の結果後発光の消失が速められる事は既に述べた如くである。⁵⁾

第九圖^a に與へられた後発光の減少曲線は中性氣體を後発光によつて充たされた器中に入れることによつて得られる所の結果を示す。實驗値からわかる様に既に半

第 九 圖



三次衝突の研究。中性氣體添加による後発光の強度變化。最初の壓力 1/20mm. 最後の壓力 1/2mm. J は任意の單位 (Kneser)

秒の後には完全に混合が起つてゐなければならない。それ故にこれは中性氣體の氣流によつて起る活性粒子の部分的密集の結果ではない。この觀察及び前に述べた後發光の減少の測定によつて三次衝突の行はれる事が實驗的に證明されたやうに見える。

アルゴンを加へると同様に著しく輝を増す。それ故にアルゴンの原子が明かに窒素分子の代りに衝突の第三の相手となる。窒素と edelgas の混合氣體に於ては傾斜角 M (これは N 即ち單位容積中にある不活性粒子のみの函數である) は窒素の分壓に關せず、全壓に關する³⁵⁾ といふことは上に述べた事から自ら了解される。

IX. 後發光のスペクトル

窒素の分子スペクトルは次の五つの帶スペクトル群(Bandgruppe)に區別される。

第一正群 (erste positive gruppe) (10500—5000 \AA)

第二正群 (zweite positive gruppe) (5300—2800 \AA)

第四正群 (vierte positive gruppe) (2900—2200 \AA)

負群 (negative gruppe) (5200—3800 \AA)

Birge—Hopfield—Gruppe (1900—1200 \AA)

負群は單なるイオン化した分子に屬する。又以前第三の正群 (3000—2000 \AA) として示されてゐた帶スペクトル系は NO に屬することが明かにされた。

第十圖は上述の五つの帶スペクトル群を電子水平線 (Elektronenniveau) で示す $X-A$ に對應する帶スペクトル系は吸収にも放射にも認められない。それ故に A は多分擬安定の狀態であらう。斯かる理由によつて $X-A$ の水平線の距離は電子の衝突による測定から知られる。従つて約 ± 0.3 ボルトの誤差がある。イオン化エネルギー $X-X'$ に就ても同様のことが言はれる。然るに他の凡ての水平線の距離はスペクトルの數値から遙かに正確に與へられる。

後發光のスペクトルを見るに、1200—10500 \AA の全範圍に於て、第一の正群の

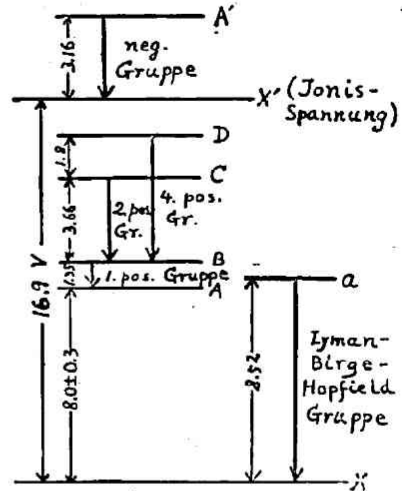
(193)

活性窒素 (市川禎治, 城野和二郎抄譯)

帯スペクトルの苦しいもののみが現はれる。即ち緑、黄、赤、及び赤外部の短波長の方に、相接近せる三四の帯スペクトルが全く壓倒的強度を以て現はれ、他の群及び原子スペクトルは完全に見られない。現はれる帯の端 (Kante) の波長強度及び所屬の量子番號 (n' 及び n'') を第一表に示す。

スペクトルは活性窒素の本性に關して非常に價値多き解決を與へ得る故に第一正群の帯スペクトルの構造に就て一層詳細に觀察して見やうと思ふ。第十一圖は Birge によつて與へられた水平線圖であつて、第十圖の精密なものである。B 状態 (放射の際に於ける第一正群の出發状態) の振動の量子は n' (0—19) で、 Δ

第十圖



窒素分子のエイルギー-水平線 (Spencer)

第一表

| λ (\AA) | $n' \rightarrow n''$ | 強度 |
|----------------------------|----------------------|----|
| 6788 | 4 → 2 | 2 |
| 6704 | 5 → 3 | 4 |
| 6624 | 6 → 4 | 6 |
| 6545 | 7 → 5 | 4 |
| 6469 | 8 → 6 | 2 |
| 6394 | 9 → 7 | 3 |
| 6323 | 10 → 8 | 6 |
| 6252 | 11 → 9 | 10 |
| 6185 | 12 → 10 | 5 |

——(報・介)——

活性窒素 (市川祐治、城野和三郎抄譯)

(199)

| | | | | |
|------|----|---|---|----|
| 6070 | 6 | → | 3 | 3 |
| 6014 | 7 | → | 4 | 1 |
| 5959 | 8 | → | 5 | 1 |
| 5906 | 9 | → | 6 | 2 |
| 5855 | 10 | → | 7 | 6 |
| 5804 | 11 | → | 8 | 10 |
| 5755 | 12 | → | 9 | 6 |
| 5442 | 10 | → | 6 | 2 |
| 5407 | 11 | → | 7 | 8 |
| 5375 | 12 | → | 8 | 5 |

状態のそれは $n''(0—15)$ で表はす。單なる線で示したものは普通の窒素のスペクトルに於て認められ、後發光に於て比較的強いものは矢を以て示す。後者に屬するものは主として $n'=11$ 及び $n'=6$ なる水平線から出發する。 Δ 状態の高さは 8.0 ± 0.3 ボルトである故に放射の際に於ける第一次作用のエネルギーは

$$(8.0 \pm 0.3) + 3.47 = 11.5 \pm 0.3 \text{ volt} \quad \text{或は} \quad (8.0 \pm 0.3) + 2.38 = 10.4 \pm 0.3 \text{ volt}$$

であるといふ結果になる。

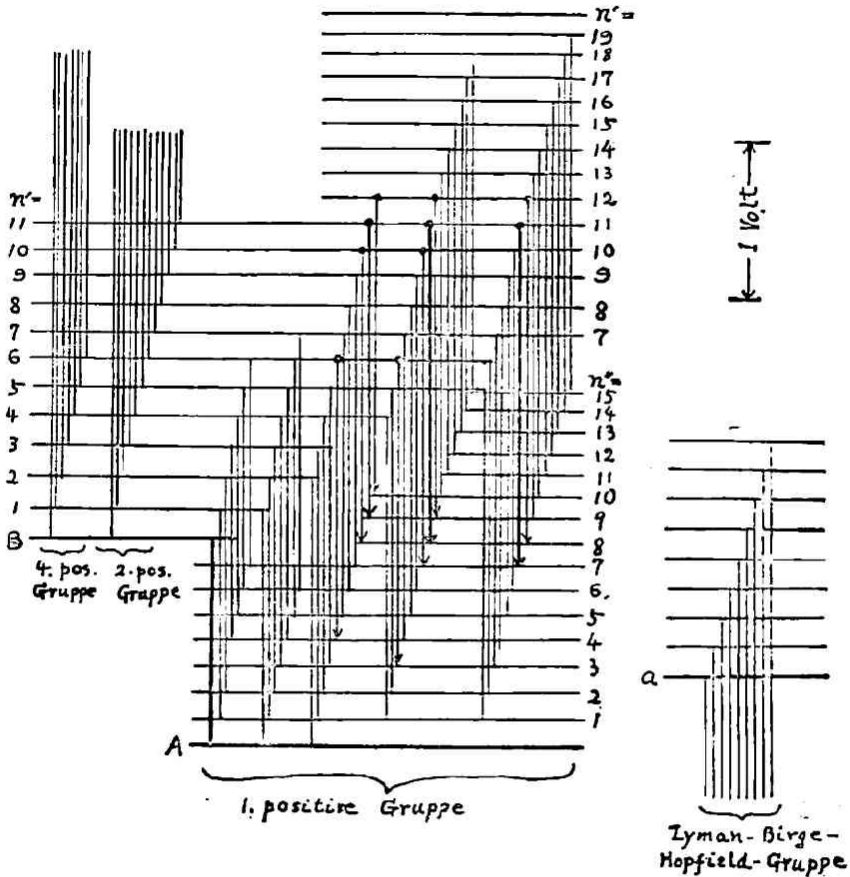
後發光してゐる窒素の吸収スペクトルは知られてゐない。一米の厚さの吸収層を以てしても $10500—2300\text{\AA}$ の範圍に於てスペクトルの吸収線も吸収帶も現はれない。^{5 54 6)}

スペクトルの強度の分配は不純物が極く少量であつて接觸的に働らく限り、或は壁の性質を變へる様に作用する間にはこれによつて著しく影響されない。⁵⁾ これに反して窒素の濃度が非常に小さくなる迄尙強く後發光し得る^{8 5)} 所の窒素と etel gas の混合物に於ては最大強度の點は赤の方へ移動する。^{7 0)} 低壓 (0.1 mm Hg) 低温 (液體空氣) の場合は最大強度の點が紫の方へ移動する (第十二圖)。Cario 及び Kaplan⁷⁾ は低温の場合には分子の熱運動が無くなり興奮の選擇性が著しく現はれてくる爲であるとして低温の場合に於ける最大強度の移動を説明してゐる。

(200)

活性窒素 (市川龍治, 松野和二郎抄譯)

第十一圖



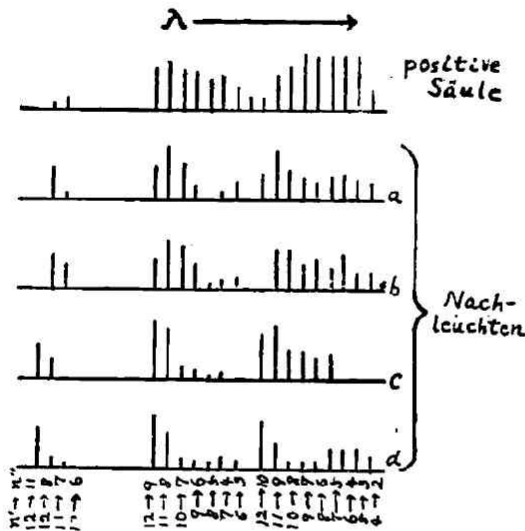
第一正帯状スペクトル群のエネルギー水平線 (Birge)

X. 活性窒素のエネルギー

活性窒素の本性に關する假説は凡てそのエネルギー如何に基礎ををくもので從つ

てこの問題は活性窒素に関して甚だ重要なものである。

第十二圖



第一正群スペクトル内に於ける強度の分配

- a 純粋の窒素内に於ける後発光
- b ネオンと少量の窒素内に於ける後発光
- c 非常に低圧の場合の後発光
- d 液體窒素の温度に於ける後発光

1. 生成のエネルギー

活性窒素が生成される爲にどれだけのエネルギーが費されるかといふ問題に対する實驗的材料は少い。これは殆ど常に用ひられてゐる所の電氣的生成の方法によれば或エネルギー量が副作用の爲に失はれ、この量を一定にする事は不可能な爲である。只一つ Kenty 及び Turner²⁸⁾ は低速度電子の衝突による窒素の活性化を研究した。活性窒素の出来たことを知る指示法として、彼等はタングステ

ン線上に表面層の出来ることを以てし、電氣抵抗の變化によつてこれが知られる。周囲の氣體窒素が 10.8 ± 0.5 ボルトの電子で打たれる時にタングステン線上にこの現象が起つた。而してこれは後発光のスペクトル帯を興奮するに要する電壓と略一致する。窒素を熱的に活性化の研究が Langmuir によつてなされ、失敗に終つた。多分必要な温度は實驗的に達し得るよりも遙かに高いのであらう。

2. 熱作用によつて測定した非活性化エネルギー

(202)

活性窒素 (市川祐治・城野和二郎抄譯)

Rideal 及び Willey⁷⁹⁾ は活性窒素を NO の添加によつて非活性化する際に發生する熱量を測定し、同時に反應生成物の量を決定した。併し乍ら非活性化熱の計算に關する反應の機構に對して何等の證明もない故に 42000 カロリー/モル = 1.8 ボルトといふ實驗結果は充分信頼することが出来ない。

他の方法⁸¹⁾ は活性窒素の非活性化によつてエネルギーが與へられるならば起る所の針金の抵抗の變化を測定するのであつて、此處に於ても亦活性窒素の濃度が計算に入つて來るのみならず、非活性化の全エネルギーが針金に與へられなければならないといふ必然的に起つてくる假設は甚だ不確なる故に 47000 カロリー/モル = 2.0 ボルトなる結果は非常に不正確なるをきぬがれない。

3. 解離によるエネルギー決定

一般に活性窒素によつて起される反應の中で例へば NO から N_2O_3 の生成の如く途中に中間生成物の出来るもの、或は鹽素と水素から鹽化水素の生成の際の如く輻射の作用が認めれるものは活性化エネルギーの決定に對して全然信頼し得る材料を與へない。解離エネルギーが知られてゐるで多分第一次作用で解離すると思はれる二原子分子に於ても解離生成物の速かなる再結合の結果解離現象が認められない事がある。その他或場合にはエネルギー量からは可能であつても換言すれば與へ得るエネルギーが解離エネルギーよりも大なるに拘らず、解離現象の現はれないことが知られてゐる。

Willey⁸⁰⁾ は反應生成物を化學的に驗證する方法を用ひて次の結果を得た。

HJ ($D=2.9$ volt), HBr ($D=3.6$ volt) 及び NH_3 は解離する。然るに H_2 ($D=4.4$ volt), CO ($D=11.2$ volt), HCl ($D=4.3$ volt) 及び CO_2 , N_2O , H_2O は解離されない。 NO ($D=7.3$ volt) は後發光を亂し N_2O_3 を生成することが知られてゐる。この場合解離して酸素原子の出来ることは化學的に證明されなかつたが、 NO が豫め解離すること無しに N_2O_3 の生成する事は困難である。同様に O_2 ($D=7.0$ volt) を混する

際に O も O_2 も NO も化学的に證明し得ないに拘らず NO の帯スペクトルが現はれる。それ故に兩方の場合共に解離が起ると假定しなければならない。

4. イオン化によるエネルギー決定

Constantinides⁹⁾ は第六章に述べた操作によつて活性窒素の作用によるイオン化に就て研究した。活性窒素に沃度蒸氣を加へると電極間に明かにイオン電流が生ずるが、水素及び水銀にはこの現象が認められない。沃度のイオン化電壓は 10.1 ± 0.5 ボルトであつて、水素及び水銀のイオン化電壓は夫々 16.1 ボルト及び 10.4 ボルトである。それ故に他物質のイオン化に使用し得る活性窒素のエネルギーは 10.1 ボルトと 10.4 ボルトの間にあることがわかる。

5. スペクトル線の興奮によるエネルギー決定

活性窒素のエネルギーの問題に對する最も内容豊富な確かな材料は活性窒素によつて興奮された氣體のスペクトルの研究から得られる。

アルミニウム、白金、銅、タングステン、ニッケル等の金屬を電極として用ひて放電して活性窒素を作るならば此等の金屬のスペクトルが現はれる。^{43 44 60)} 硅素、チタン等は鹽化物の形で研究され¹⁷⁾ 融點の低い金屬は簡単に熱して蒸發させ活性窒素と混じた^{68 54 51)} 多くの實驗結果の中特に Okubo 及び Hamada⁵¹⁾ の研究によるものを挙げれば次の様である。アルミニウム、カドミウム、亜鉛、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、カドミウム等の場合には弧光スペクトルは完全と言つてよい程よく現はれるに拘らず火花スペクトルは全然認められない。火花スペクトルの中で $MgII$ (2800\AA) の Resonanzlinie は最小の興奮エネルギーを要し、これは $E_a = 12.0\text{volt}$ である。 ZnI のスペクトルに於て $9D$ -Term. ($E_a = 9.1\text{volt}$) が興奮され、沃度原子の 1850\AA 及び 2062\AA 線 ($E_a \sim 8.4\text{volt}$) も亦認められる。

エネルギーに關して水銀のスペクトルは最も精密なる限界を與へる。Okubo 及

(204)

活性窒素 (市川順治、城野和三郎抄譯)

び Hamada に従へば、4D-Term までの凡てのスペクトルは活性窒素によつて完全に興奮され、それより高いものは興奮されない。Triplet 2^3P-4^3D (2652\AA , $E_a=9.51$ ボルト) を明かに示すに拘はらず 2^3P-5^3D (2483\AA , $E_a=9.65$ ボルト) は長時間曝露しても得られない。それ故に非活性化の際に 9.58 ± 0.7 ボルトのエネルギーが他の物質の原子の興奮に用ひられる形になると考へられ、この値はイオン化の研究から得たものと非常によく一致する。

6. 帯状スペクトルの興奮によるエネルギー決定

Stutt 及び Fowler⁶⁸⁾ はハロゲン, CuCl , SnCl , S_2 , CS_2 及び種々の炭素化合物に就て帯状スペクトルの興奮を観察した。Jevons¹⁷¹⁸⁾ は SiCl_4 , TiCl_4 , BCl_3 に就て Ferguson¹²⁾ は AuCl_3 に就てこれを研究した。又 Knauss³²⁾ によつてエネルギー水平線圖の知られてゐる分子の興奮が真空紫外線 ($2500-1000\text{\AA}$) に於て研究せられた。彼は水素スペクトルの興奮 (最も低い興奮電圧は11ボルト) を認めなかつた。これに反し NO に於ては δ 帯 ($E_a=6.44$ ボルト) が興奮され、CO に於ては最初の六つの振動量子から出發する帯 ($E_a=8.2-9.0$ ボルト) が興奮されることを見出した。これからして、興奮に用ひられるエネルギーは 9.0ボルトと 11.0ボルトの間である。

斯くして後發光の際放射される窒素のスペクトルの第一正群の興奮エネルギーは種々の研究の結果 10.4 乃至 11.5 ± 0.3 ボルトであるといふ事がわかる。

7. 發光せざる活性状態のエネルギー

熱することによつて發光を無くした活性窒素中に於てナトリウムの D線は興奮される。これに反して $E_a=4.3$ ボルトの線は現はれない。酸素を加へた際に NO の帯 ($E_a=5.5$ ボルト) が認められない²⁴⁾。これらの結果から發光せざる活性状態のエネルギーが大體見積られ、これが 2.1 ボルトと 4.3 ボルトの間になければならな

い。

XI 実験結果の要約

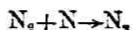
今までに述べた種々の実験結果を要約すれば大體次の様である。活性窒素は一部分發光しながら不活性窒素の爲し得ない化學反應を行ふことが出来る。それは少くとも幾パーセントかの游離原子から成つて居り、又多分擬安定の分子をも含んでゐる。併しイオンを有しない。非活性化は一部分突然に起りその場合多くは後發光を伴ふ。他の部分は後發光することなく、他の物體例へば容器壁の表面の作用によつて活性を失ふ。而してこの部分は表面の性質及び溫度に非常に關係する。

後發光の減少する速度及びその壓力に關することは、放射を伴ふ非活性化の第一次作用には二つの活性粒子と多分一つの不活性粒子とが與かることを示す。即ち三次衝突である。後發光のスペクトルは主として窒素の第一正群の二三の帶から成つて居てその興奮には 11.5 乃至 10.4 ± 0.3 ボルトのエネルギーが必要である。他の物質は 9.6 ボルト以上のエネルギーを要しないものは活性窒素中で興奮若くはイオン化される。發光せざる活性狀態に於てはこのエネルギーが多分 2.1 乃至 4.3 ボルトであらう。

XII 活性窒素の本性に關する假説

1. 三 原 子 窒 素

活性窒素は非常に徐々に通常狀態に還り、且それが負の溫度係數を有する事實から Trautz⁷⁵⁾ は次の様な假説を導いた。即ち活性を失ふ際の反應の出發物は窒素原子であるが、これは非常に短時間に次の様にして N_2 を作る。

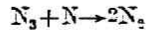


而して次の様な反應で光を出す。

—(紹 介)—

(206)

活性窒素 (市川鎮治、城野和三郎抄譯)



その他に $\text{N} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2$ なる反應は發光を伴はずに起り、この反應は高温になれば多く起る。これによつて温度の上昇によつて後發光の強度が弱くなることが説明される。

この假説は新しい實驗結果と一致しない。特にそれは Wrede⁸⁶⁾の壓力に關する測定に反し、又スペクトルによる精密なる觀察と一致しない。

2. 擬安定分子

窒素分子の電子水平線圖 (Elektronenniveauschema) が未だ知られない前に Saha⁵⁷⁾ 及び Sur は活性をもつてゐるのが擬安定の分子であるといふ假説を提出した。而して Saha 及び Sur は真空紫外線にある Lyman-Birge-Hopfield 帶 (a 状態) なる出發状態は擬安定であつて、そのエネルギーを 8 ボルトとした。このエネルギーは第二種の衝突によつて他の物質の原子に與へられ、これを興奮せしめることが出来る。後發光は單に二次的に導かれた現象で、若し分子が何等かの理由で直接通常状態に還るならばこの現象が現はれない。

エネルギー水平線圖が知られてから Birge はこの假説を修正して、後發光のスペクトルの出發状態、即ち 11.4 ボルトの状態を擬安定とした。彼は又後發光を可能ならしめる所の不純物は、通常状態へ直接還り得ない様に自由電子を取つてしまふ様に作用するのであると言つてゐる。併し乍ら非常に構造の異なる物質が同様の作用を有することから見れば、この假定は甚だ冒險である様に思はれる。この假定に従へば後發光の出發状態を擬安定のものとして、而もその生命が非常に長いとせなければならぬ。これは經驗に反する。又後發光の減少は一分子的に起らなければならぬのであつて、これは實驗的に見出された結果と非常に矛盾する。

3. 原子窒素、三次衝突の假説。

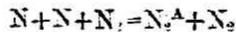
—(紹介)—

活性窒素は原子であつて、化學的作用及び發光の現象は二つの原子が再結合する際に游離されたエネルギーに歸因するといふ事實に近い見解が P. Lewis⁴²⁾ によつて唱へられた。Strutt⁶²⁾ も亦保留付でこれに賛成してゐるが、衝突によつて分子の出来ることに對する今日の知識に従へば、二原子の衝突によつて作られた分子が解離エネルギーを興奮エネルギーの形で分子自ら取ると假定するのはよくない。この困難は分子の再結合は三次衝突によつて起るといふ H. Sponer⁵⁸⁾ の假説によつて取除かれると共に、この假説はその後行はれた後發光の減少の測定及び三次反應の研究によつて一層強められた。後發光の非常に長く続くことは疑もなく三次衝突の甚だ稀なことによつて説明され而して原子狀水素の著しく長い生命 (約 10 秒) を有するのを見れば斯かる大さの生命を窒素原子も亦持つてゐると考へても無理はない様に思はれる。H. Sponer は又出發狀態が B 狀態の十一番目の振動量子である所の後發光スペクトルの興奮電壓から解離仕事を 11.4 ボルトと見積つた。これは他の方法で得たものとよく一致する。衝突の第三の相手としては游離した解離エネルギーを取り、或場合にはこれを輻射として放出する所の通常狀態の窒素分子或は他の原子若くは分子が問題になつてくる。併し乍ら Edelgas が非常に多量に存し、衝突の第三の相手としては主として他の氣體の原子が考へられる際に於ても、後發光は本質的に何等の變化も無い所を見れば、新しく出来た分子も亦明かにエネルギーを取ることが出来るのである。

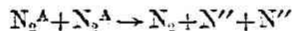
三次衝突の假説はその儘では説明し得ない二三の現象もあるが、實驗的事實の孰れとも直接反對しない。然るに新ていスペクトルの數値によつて、解離仕事が非常に小さい (約 9.5 ボルト) 事が知られた時に、この假説に對して始めて困難な疑問が現はれた。それ故に後發光は最早原子の再結合による簡単な興奮として説明することが出来ない。

4. 綜 合 説

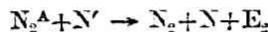
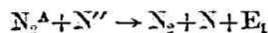
Cario 及び Kaplan^{6, 7, 26)} は新しい假説を提唱した。それは三次衝突と共に擬安定の原子或は分子を假定する故に、今これを綜合説とする。この假説によれば出發物はやはり放電によつて先づ作られ、長い生命を有する窒素原子である。この原子二個が普通の窒素分子と三次衝突をなして再結する際に約 9.5 ボルトの解離エネルギーが游離される。これは擬安定の A 状態 (8 ボルト) 或は衝突の第三の相手として作用する他の原子を興奮するには充分であるが、後發光の帶スペクトルを興奮するには不充分である。]



斯くして出來たエネルギーの豊富な分子が二つ衝突すれば、全エネルギー 16 ボルトはその中の一つの分子を二つの興奮された擬安定の原子 (N'') に解離するに用ひられる。



この際 N'' なる二つの原子には $\frac{1}{2}(16-9.5)=3.3$ ボルト のエネルギーが與へられる。實際に窒素原子には 2.37 及び 3.56 ボルトの二つの擬安定の状態 (2D 及び 2P) が存在することは知られてゐる。それ故に一つの N'' のエネルギーが衝突或は輻射によつて他方 (N') に移り得ると假定して、Cario 及び Kaplan は後發光のスペクトルの放射は擬安定の分子 (N_2^A) と窒素原子 (N' 及び N'') との衝突によつて現はれるとした。



E_1, E_2 の値は直ちに計算せられ、夫々 11.6 及び 10.4 ボルト である。即ち丁度後發光の帶スペクトル (B 状態の十一及び六番目の振動量子) を興奮するに必要なエネルギーの量である。

この假説によれば知られてゐる實驗的事實を殆ど全部説明することが出来る。全體を通算すればわかる様に $h\nu$ の放射に二つの活性粒子即ち原子の消費を含む故に

後發光減少の測定結果と矛盾しない。三次衝突の行はれることは第一の反應で了解される。弱い放電によつて既に大なるエネルギーを有する擬安定な分子をイオン化させるエネルギーの量 (約 9 ボルト) が容易に與へられる故に極めて弱い補助放電によつて後發光の消滅する現象はイオン化によつて説明される。

發光しない活性状態が温度の上昇によつて多くなる事を Caris 及び Kaplan は次の様に説明した。擬安定な分子 (A 状態) は熱運動の結果 0.2 ボルトのエネルギーを得て、隣接せる α 状態に移り、而してこれから通常状態に還り得る様になり従つて放射に導く凡ての反應が不可能になるのである。

綜合説に於ても亦後發光の温度に關すること、又は種々の方法で見出されたエネルギーの限界等相當困難な問題がある。殊に他の氣體を興奮又はイオン化するに必要な 9.6 ボルトのエネルギーが恐らく非常に少いであらうと思はれる離解エネルギーから與へられるか否か確でない様に思はる。

文 献

- 1) Angerer, E. v. : Physik. Zeitschr. 22, 97 (1921).
- 2) Bay, Z. und W. Steiner: Zeitschr. physik. Chem (B) 3, 149 (1929).
- 3) Bay, Z. und W. Steiner: Naturwiss. 17, 442 (1929).
- 4) Birge, R. T. : Nature (Lond.) 114, 642 (1924).
- 5) Bonhoeffer, K. F. und G. Kaminsky: Zeitschr. physik. Chem. 127, 353 (1926).
- 6) Cario, G. : Zeitschr. Physik (1929).
- 7) Cario, G. und J. Kaplan: Zeitschr. Physik (1929).
- 8) Comte, F. : Physik. Zeitschr. 14, 47 (1913).
- 9) Constantinides, P. A. : Physic. Rev. 30, 95 (1927).
- 10) Crew, W. H. und E. O. Hulbert: Physic. Rev. 30, 124 (1927).

(210)

活性窒素 (市川禎治, 城野和三郎抄譯)

- 11) Easson, L. H. und R. W. Armour: Proc. Roy. Soc. Edinburgh 43, 1 (1927/28).
- 12) Ferguson, W. F. C.: Physic. Rev. 31, 969 (1928).
- 13) Hagenbach, A. und W. Frey: Physik. Zeitschr. 18, 544 (1917).
- 14) Herzberg, G.: Zeitschr. Physik 46, 878 (1928).
- 15) Herzberg, G.: Zeitschr. Physik 49, 512 (1928).
- 16) Herzberg, G.: Nature 122, 505 (1929).
- 17) Jevons, W.: Proc. Roy. Soc. 89, 167 (1913).
- 18) Jevons, W.: Proc. Roy. Soc. 91, 120 (1915).
- 19) Jevons, W.: Proc. Roy. Soc. 112, 407 (1926).
- 20) Johnson, R. C. und H. G. Jenkins: Phil. Mag. 2, 621 (1926).
- 21) Kaplan, J.: Nature 122, 771 (1928).
- 22) Kaplan, J.: Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. 14, 258 (1928).
- 23) Kaplan, J.: Physic. Rev. 31, 1126 (1928).
- 24) Kaplan, J.: Physic. Rev. 33, 189 (1929).
- 25) Kaplan, J.: Physic. Rev. 33, 154 (1929).
- 26) Kaplan, J. und G. Cario: Nature 121, 906 (1928).
- 27) Karrer, S., C. S. Fazel und B. V. Cassen: Physic. Rev. 23, 297 (1924).
- 28) Kenty, C. und L. A. Turner: Physic. Rev. 33, 799 (1928).
- 29) Kichlu, P. K.: Proc. Ind. Assoc., Calcutta 9, 287 (1926).
- 30) Kichlu und D. P. Acharya: Nature 121, 932 (1928).
- 31) Kichlu und D. P. Acharya: Proc. Roy. Soc. 123, 168 (1929).
- 32) Knauss, H. P.: Physic. Rev. 32, 417 (1928).
- 33) Kneser, H. O.: Ann. Physik 87, 717 (1928).
- 34) Kneser, H. O.: Ber. deutsch. phys. Ges. (1929).

-
- 35) Kneser, H. O.: unveröffentlicht.
- 36) König, A. und E. Elod: Physik. Zeitschr. 14, 165 (1913).
- 37) König, A. und E. Elod: Zeitschr. Elektrochem. 21, 267 (1915).
- 38) König, A. und G. H. Kinkmann: Zeitschr. Physik. Chem. 137, 335 (1928).
- 39) Lewis, B.: J. Amer. Chem. Soc. 50, 27 (1928).
- 40) Lewis, B.: Nature 121, 938 (1928).
- 41) Lewis, P.: Ann. Physik 3, 459 (1900).
- 42) Lewis, P.: Astrophys. J. 18, 258 (1903).
- 43) Lewis, P.: Astrophys. J. 20, 49 (1904).
- 44) Lewis, P.: Physik. Zeitschr. 5, 546 (1904).
- 45) Lewis, P.: Physic. Rev. 18, 125 (1904).
- 46) Lewis, P.: Ann. Physik 12, 1101 (1904).
- 47) Lewis, P.: Phil. Mag. 25, 826 (1913).
- 48) Lewis, P.: Physic. Rev. 1, 469 (1913).
- 49) Lewis, P.: Nature (Lond.) 111, 599 (1923).
- 50) Ludlam, E. B. und L. H. Easson: Nature (Lond.) 118, 590 (1926).
- 51) Okubo, I. und H. Hamada: Phil. Mag. 5, 372 (1928).
- 52) Okubo, I. und H. Hamada: Phil. Mag. 7, 729 (1929).
- 53) Pirani, M. und E. Lax: W. Veroff. Siemens-Konz. 2, 203 (1922).
- 54) Ruark, A. E., P. D. Foote, P. Rudnick und R. L. Chennault: J. opt. Soc. 14, 17 (1927).
- 55) Rudy, R.: J. Franklin Inst. 202, 376 (1926).
- 56) Rudy, R.: Physic. Rev. 27, 110 (1926).
- 57) Saha, M. N. und N. K. Sur: Phil. Mag. 48, 421 (1924).

(212)

活性酸素 (市川龍治, 城野和二郎抄譯)

-
- 58) Sponer, H. : Zeitschr. Physik 34, 622 (1925),
 59) Sponer, H. : Zeitschr. Physik 41, 611 (1927).
 60) Strutt, R. I. : Proc. Roy. Soc. (A) 85, 219 (1911).
 61) Strutt, R. I. : Proc. Roy. Soc. (A) 86, 56 (1912).
 62) Strutt, R. I. : Proc. Roy. Soc. (A) 86, 262 (1912).
 63) Strutt, R. I. : Proc. Roy. Soc. (A) 87, 179 (1912).
 64) Strutt, R. I. : Proc. Roy. Soc. (A) 88, 539 (1913).
 65) Strutt, R. I. : Proc. Roy. Soc. (A) 91, 303 (1915).
 66) Strutt, R. I. : Proc. Roy. Soc. (A) 92, 438 (1916).
 67) Strutt, R. I. und A. Fowler: Proc. Roy. Soc. (A) 85, 377 (1911).
 68) Strutt, R. I. und A. Fowler: Proc. Roy. Soc. (A) 86, 105 (1912).
 69) Strutt, R. I. : Proc. Roy. Soc. (A) 93, 254 (1917).
 70) Strutt, R. I. (Lord Rayleigh): Proc. Roy. Soc. (A) 102, 453 (1923).
 71) Tiede, E. : Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 340 (1913).
 72) Tiede, E. und E. Domke: Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 420 (1914).
 73) Tiede, E. und A. Schleede: Naturwiss. 11, 765 (1923).
 74) Tiede, E. und H. Tanneberger: Diss. Tanneberger, Berlin (1923)
 75) Trautz, M. : Zeitschr. Elektrochem. 25, 297 (1919)
 76) Trowbridge, C. C. : Physic. Rev. 23, 296 (1919)
 77) Warburg, E. : Wied. Ann. (4) 10, 180 (1913)
 78) Willey, E. J. B.: J. Soc. chem. Industr. 43, 263 (1924)
 79) Willey, E. J. B. und E. K. Ridal: J. chem Soc. Lond. 1804 (1926)
 80) Willey, E. J. B. : J. chem. Soc. Lond. 669 (1927)
 81) Willey, E. J. B. : J. chem. Soc. Lond. 2188 (1927)
 82) Willey, E. J. B. : J. chem. Soc. Lond. 2831 (1927)

活性窒素 (市川貞治, 城野和三郎抄譯)

(213)

- 83) Willey, E. J. B. : J. chem. Soc. Lond, 1620 (1923). Berichtigungen
hierzu siehe Ebenda 228 (1929).
- 84) Worthing, A. G.: Physic. Rev. 29, 907 (1927).
- 85) Worthing, A. G. und R. Rudy: Physic. Rev. 23, 767 (1924).
- 86) Wrede, E. : Zeitschr. Physik 54, 53 (1929).
- 87) Zenneck, J. : Physik. Zeitschr. 22, 102 (1921).